

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06049169 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 02 . 94**

(51) Int. Cl

C08G 18/65

(21) Application number: **04202580**

(22) Date of filing: **29 . 07 . 92**

(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND
LTD CHURYO ENG KK**

(72) Inventor: **HAYASHI SHUNICHI
KAWAMURA AKIRA
MIWA NORIO**

(54) **POLYURETHANE COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyurethane compsn. which has high moisture permeability, tensile strength and elongation characteristics, swellability in water, and temp.-dependence of moisture permeability.

CONSTITUTION: A polyurethane compsn. having a glass transition temperature of -10 to 20°C and a content of ethylene oxide units of at least 7. 0mol/kg is prepd. by reacting an isocyanate compd., a polyol, and a chain extender.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49169

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 18/65

識別記号

NEX

庁内整理番号

8620-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-202580

(22)出願日 平成4年(1992)7月29日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71)出願人 000213208

中菱エンジニアリング株式会社

愛知県名古屋市中村区岩塚町字九反所60番地
地の1

(72)発明者 林 俊一

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレタン組成物

(57)【要約】

【目的】本発明は、高透湿度と高強伸度特性・耐水膨潤度を兼ねそなえ、かつ透湿度の温度依存性が大きいことを主要な目的とする。

【構成】イソシアネートとポリオールと鎖延長剤を反応させてなるポリウレタン組成物において、ガラス転移点を -10°C ~ 20°C の範囲に有し、当該ポリマー中に少なくとも 7.0 mol/Kg 以上のエチレンオキシドを含有することを特徴とするポリウレタン組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネートとポリオールと鎖延長剤を反応させてなるポリウレタン組成物において、ガラス転移点を $-10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲に有し、当該ポリマー中に少なくとも 7.0 mol/Kg 以上のエチレンオキシドを含有することを特徴とするポリウレタン組成物。

【請求項2】 前記ポリオールがポリエチレングリコールとポリテトラメチレングリコールの混合物からなり、かつこれらの分子量が $500\sim 3000$ の範囲である請求項1記載のポリウレタン組成物。

【請求項3】 前記ポリオールがポリエチレングリコールとエチレンオキシドとアジピン酸のエステルの混合物からなり、かつこれらの分子量が $500\sim 3000$ の範囲にある請求項1記載のポリウレタン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透湿性を有しかつ透湿性に大きな温度依存性を有するポリウレタン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、透湿性ポリウレタン樹脂フィルムとしては、ポリウレタン樹脂に非相溶性の樹脂や無機微粒子を混合して成膜し、これを延伸することによってポリウレタン樹脂フィルム中に多数の微細孔を形成したもののや、ポリウレタン樹脂エマルジョンの湿式凝固方法や発泡方法でポリウレタン樹脂フィルムに多数の微細孔を形成したものが公知である。これらの透湿性ポリウレタン樹脂フィルムの場合には、微細孔がごみ、汗、汚れ等で目詰まりして透湿性が低下するという問題がある。

【0003】このような問題点を解決するものとして、無孔性透湿性ポリウレタン樹脂フィルムが提案されている。この透湿性ポリウレタン樹脂フィルムは、ポリウレタン樹脂中にポリエチレンオキシド等の親水性セグメントを含有させたものであって、このフィルムはその高湿度側では水分を吸収し、反対側の低湿度側から水分を吸収し、反射側の低湿度側から水分を放湿するものである。従って、この透湿性ポリウレタン樹脂フィルムは微細孔が存在しない為に、上記の微細孔の目詰りという問題点は解決されている（特開昭58-203172号）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の無孔性透湿性ポリウレタン樹脂フィルムの場合には、水分の吸収によって強度が著しく低下する為、その用途が制限される。また、吸湿によってフィルムが膨潤し、その厚み、サイズが膨潤する為に、形状変化が嫌われる用途では全く使用できないという問題点がある。

【0005】また、ポリアミノ酸変性ポリウレタンを用いる方法もある（特開昭59-53786）。この方法によれば、透湿性も良く、水分による強度低下もないが、ポリマーコストが高く、顔料相溶性に乏しい等の問題もあ

る。加えて、従来のポリウレタンのガラス転移点は -30°C 以下に設定されており、人間の生活温度範囲である $-15^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ の間では透湿性に大きな温度依存性がなく、低温で低透湿度性を要求する用途には不具合を生ずる。

【0006】本発明は上記事情を鑑みてなされたもので、高透湿度と高強度特性・耐水膨潤度を兼ねそなえ、かつ透湿度の温度依存性の大きなポリウレタン組成物が提供される。

10 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、イソシアネートとポリオールと鎖延長剤を反応させてなるポリウレタン組成物において、ガラス転移点を $-10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲に有し、当該ポリマー中に少なくとも 7.0 mol/Kg 以上のエチレンオキシドを含有することを特徴とするポリウレタン組成物である。

【0008】本発明において、上記イソシアネートとしては、従来公知のいずれのものも使用できるが、好ましいものとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、水添加MDI、イソホロンジイソシアネート、1, 3-キシレンジイソシアネート、2-4トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート等があり、分子構造の剛直性からMDI、水添加MDIが好ましい。

【0009】本発明において、上記ポリオールとしては、公知のものが使用できるが、エチレンオキシド単独の付加重合物であるポリエチレングリコールと、エチレンオキシドとの共重合物であるテトラヒドロフランのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、アジピン酸とエチレンオキシドとの縮合物、ポリブチレングリコールアジペートジオール・ポリプロピレングリコールアジペートジオールのエチレンオキシド付加物等エチレンオキシドを含む高分子ジオールと、エチレンオキシドを含まないポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリエーカプロラクトングリコール、ポリブチロラクトングリコール、ポリプロピレングリコールペートジオール、ポリブチレングリコールアジペートジオール等の3種類の単独あるいは2種以上の混合物が挙げられる。これらポリオールとジイソシアネート・鎖延長剤との配合処方によりエチレンオキシド分率は 7.0 mol/Kg 以上に保たれる。

【0010】前記ポリオールの分子量は $500\sim 3000$ が好ましく、 500 未満の場合にはエラストマー性能が悪く、使用時の耐久性を損ねる。また、 3000 を超える場合には、合成条件が狭くなり、フィルム化した場合には不透明であったり、魚の目（fish eye）状の異物が発生しやすい等の問題が発生する。

【0011】本発明において、鎖延長剤としては公知のものも使用できるが、好ましいものとして、以下の単独

あるいは二種以上の混合物が使用できる。エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、エチレンジアミントリメチレンジアミン、イソホロンジアミン、水等があるが、分子構造の剛直性からエチレングリコール、プロピレングリコール、水が特に好ましい。本発明において、ポリウレタン組成物はワンショット法またはプレポリマー法により、無溶媒下（バルク重合）又は溶媒中（溶液重合）で合成される。

【0012】

* 【作用】本発明によれば、高透湿度と高強伸度特性・耐水膨潤度を兼ねそなえ、かつ透湿度の温度依存性の大きなポリウレタン組成物を得ることができる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について比較例を挙げて説明する。ここで、下記「表1」に示す実施例1～4、下記「表2」に示す比較例1～4はすべて以下に示す方法で合成された。

【0014】

* 10 【表1】

 \bar{M}_w は平均分子量を示す

	組成 () 内はモル比			ポリマー中の エチレンオキシド 分率 mol/kg
	ジイソシアネート	ポリオール	鎖延長剤	
実施例1	MDI (3.302)	ポリエチレングリコール $\bar{M}_w 2000(0.500)$ ポリテトラメチレングリコール $\bar{M}_w 2000(0.500)$	エチレングリコール (2.404)	7.40
実施例2	MDI (3.435)	ポリエチレングリコール $\bar{M}_w 2000(0.500)$ ポリエチレングリコール アジペートジオール $\bar{M}_w 1200(0.500)$	エチレングリコール (2.541)	8.40
実施例3	MDI (1.212)	ポリエチレングリコール $\bar{M}_w 600(0.700)$ ポリエチレングリコール $\bar{M}_w 600(0.300)$	1,4-ブタンジオール (0.200)	11.33
実施例4	水添加MDI (3.887)	ポリエチレングリコール $\bar{M}_w 2000(0.700)$ ポリエチレングリコール アジペートジオール $\bar{M}_w 2000(0.300)$	ビスフェノールAの プロピレンオキシド 付加物 (2.650)	10.21

【0015】

【表2】

\bar{M}_w は平均分子量を示す

	組成 () 内はモル比			ポリマー中の エチレンオキシド 分率 mol/kg
	ジイソシアネート	ポリオール	鎖延長剤	
比較例1	MDI (3.678)	ポリエチレングリコール \bar{M}_w (1.000)	エチレングリコール (2.637)	10.72
比較例2	MDI (3.302)	ポリエチレングリコール \bar{M}_w 2000(0.300) ポリテトラメチレングリコール \bar{M}_w 2000(0.700)	エチレングリコール (2.404)	4.54
比較例3	MDI (1.212)	ポリエチレングリコール \bar{M}_w 400(0.700) ポリエチレングリコール アジペートジオール \bar{M}_w 400(0.300)	1,4 ブタンジオール (0.200)	8.43
比較例4	2,4 トリレン ジイソシアネート (5.137)	ポリエチレングリコール \bar{M}_w 2000(0.700) ポリエチレングリコール アジペートジオール \bar{M}_w 2000(0.300)	エチレングリコール (4.086)	10.01

【0016】フラスコ中で所定のモル数のポリオールを50℃のジメチルフォルムアミド(DMF)中に攪拌溶解させ、つづいて50℃のジイソシアネートの所定のモル数をフラスコに投入し、約1時間攪拌しプレポリマーを得る。その後、所定のモル数の鎖延長剤を滴下しポリマー化反応を生じさせる。所定量の鎖延長剤滴下終了後も、攪拌を続け必要に応じ液温は90℃まで上昇させ、増粘あるいはDMF添加による減粘させることにより、*30

*最終的には25℃で80000~100000cpsのポリウレタンの25wt% DMF溶液を得る。また、下記「表3」に示す実施例1~4、比較例1~4はすべて以下に示す方法で製膜され、物性が計測されたものである。

【0017】

【表3】

	ガラス転移点 ℃	透湿度 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$		水膨潤度 (%) at 40℃	引張り強さ kgf/cm^2	100%伸長時 モジュラス kgf/cm^2
		at 40℃	at 110℃			
実施例1	- 8.5	48.500	23.000	0.3	450	42.1
実施例2	+ 0.2	49.700	28.100	1.4	305	28.5
実施例3	+ 3.0	55.300	30.500	2.8	280	15.6
実施例4	+15.0	53.100	21.200	1.4	333	21.3
比較例1	+ 1.5	54.200	27.400	9.7	102	9.3
比較例2	- 0.8	36.000	29.900	0.2	350	49.0
比較例3	+15.0	50.200	25.500	1.4	65	7.3
比較例4	-31.5	52.500	49.700	4.4	280	19.8

【0018】製膜は上記のポリウレタンDMF溶液を離型紙上にバーコータを用い60 g/m^2 の割合で塗布し、70℃で1時間および110℃で10分間乾燥させ、剥離して厚さ15 μm のフィルムを得た。これらのフィルムを用い、ガラス転移点はJISK-7121により計測された。また、10℃、40℃での透湿度はJISZ-0208により計測された。水膨脹度はフィル

ムを5×5cmのサイズに裁断し、このフィルム上の対向する角の方向でフィルムの中心に長さ5cmの線を描いた。このフィルムを40℃の温水が入っているシャーレに浸し、5分間後の線の伸びを測定し下記式により算出した。

$$\text{水膨潤度} = \{ (\text{測定値} - 5) / 5 \} \times 100$$

なお、引張り強さ、100%伸長時のモジュラスはJ I

SK-6301に基づいて測定された。

【0019】しかして、上記実施例によれば、高透湿度と高強伸度特性・耐水膨潤度を兼ねそなえ、かつ透湿度の温度依存性の大きなポリウレタン組成物を得ることができる。

【0020】具体的には、本発明のポリウレタン組成物の15 μ mフィルムは、図1に示すようにエチレンオキシド分率7.0 mol/kg以下では、40℃で45800 g/m²·day·atm (3000 g/m²·day) 以上の透湿度と、250 kgf/cm²以上の引張り強さ、15 kgf/cm²以上の100%伸長時のモジュラス及び水膨潤度5%以下の物性を有する。また、ガラス転移点を—*

*10℃～20℃の範囲に設定することにより、40℃と10℃の透湿度の比が2以上となり、40℃では透湿度の比が2以上となり、40℃では透湿度は大きい、10℃では透湿度は小さいフィルムとなる。

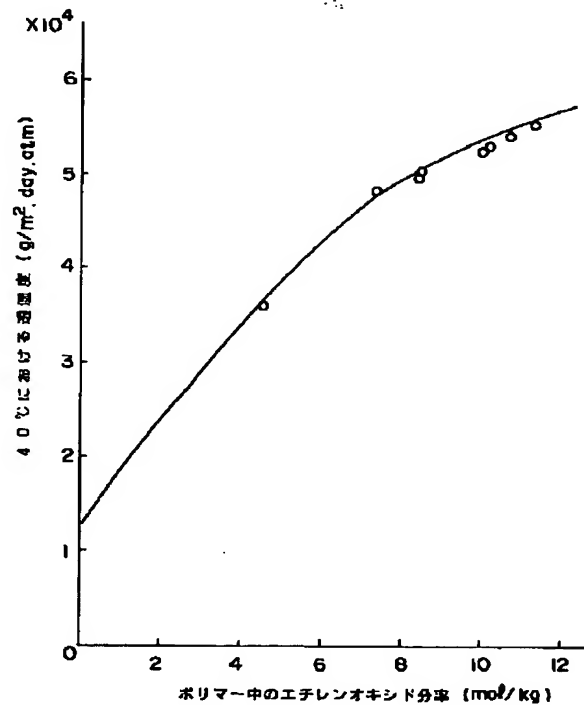
【0021】

【発明の効果】以上詳述した如く本発明によれば、高透湿度と高強伸度特性・耐水膨潤度を兼ねそなえ、かつ透湿度の温度依存性の大きなポリウレタン組成物を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るポリマー中のエチレンオキシド分率と40℃における透湿度との関係を示す特性図。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 河村 陽

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内 ※

※(72)発明者 三輪 典生

愛知県名古屋市中村区岩塚町字九反所60番

地の1 中菱エンジニアリング株式会社内